

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012787

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl. C08J 7/04
B41M 5/40
C09D133/04
G02B 1/10
G03C 1/76

(21)Application number : 06-167362

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1994

(72)Inventor : KAWAGUCHI TAKASHI
YAGI MASATOSHI
KARASAWA MAKIO
HOSAKA SUSUMU
KONISHI YUICHIRO
OBARA TEIJI

(54) THERMOPLASTIC NORBORNENE RESIN MOLDING WITH HARD COAT LAYER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic norbornene resin molding having a hard coat layer excellent in tight adhesion, abrasion resistance, chemical resistance, heat resistance, appearance, etc.

CONSTITUTION: The molding has a hard coat layer formed by curing an ultraviolet-curable composition comprising 10-90 pts.wt. monomer mixture consisting of 20-100wt.% monomer having three or more (meth)acryloyloxy groups per molecule and 80-0wt.% monomer having one or two (meth)acryloyloxy groups per molecule, 5-80 pts.wt. coating resin which is a homo-or copolymer of a vinyl monomer comprising at least 10wt.% at least one (meth)acrylic ester, and 0.1-15 pts.wt. photopolymerization initiator.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12787

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	C E R L			
B 4 1 M 5/40				
C 0 9 D 133/04	P F Y			
		7267-2H	B 4 1 M 5/ 26	G
			G 0 2 B 1/ 10	
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-167362

(22)出願日 平成6年(1994)6月27日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 河口 貴司

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 八木 政敏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品の表面に、密着性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、外観等に優れたハードコート層を設ける。

【構成】(A)1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)20~100重量%と、1分子中に1~2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体(a-2)80~0重量%とからなる単量体混合物10~90重量部、(B)(メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも1種の単量体を10重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂5~80重量部、及び(C)光重合開始剤0.1~15重量部からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に 3 個以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体 (a-1) 20~100 重量%と、1 分子中に 1~2 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する 1~2 官能性単量体 (a-2) 80~0 重量%とからなる単量体混合物 10~90 重量部、

(B) (メタ) アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも 1 種の単量体を 10 重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂 5~80 重量部、及び

(C) 光重合開始剤 0.1~15 重量部からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品。

【請求項 2】 少なくとも熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に請求項 1 記載の紫外線硬化性組成物を塗布し、紫外線照射してハードコート層を形成することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に関し、さらに詳しくは、該成形品との密着性に優れ、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐薬品性などに優れた性質を有しており、光学材料をはじめ、様々な分野で利用されている。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品は、用途によっては、表面に傷がつく場合があり、耐摩耗性の改善が求められていた。一般に、合成樹脂成形品の傷つきを防止する方法として、成形品表面にハードコート層を設ける方法がある。このようなハードコート層を設けるのに用いられるハードコート剤としては、シリコン系または有機系のコート剤が一般的である。ところが、シリコン系コート剤を用いると、表面硬度に優れたハードコート層を形成することができるものの、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に対する密着性が悪いため、容易に剥離するという問題があった。

【0003】有機系コート剤には、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系、及びアクリル系の加熱硬化型塗料と、多官能アクリル系の紫外線硬化型塗料が知られている。前者の加熱硬化型塗料は、取り扱いが容易であるが、ハードコート層の硬さや耐候性に劣り、しかも加熱硬化時に該樹脂成形品の変形や樹脂の劣化を引き起こす場合がある。後者の紫外線硬化型塗料は、硬さや生産性に優れ、しかも紫外線硬化のため加熱による該樹脂成形

品の悪影響の問題はない。したがって、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に用いるコート剤としては、熱硬化型塗料よりも、紫外線硬化型の多官能アクリル系コート剤が適しているといえる。紫外線硬化型の多官能アクリル系コート剤は、多官能アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーと、光重合開始剤、その他の添加剤を含み、無溶剤あるいは溶剤で希釈したものである。

【0004】しかしながら、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品に、汎用の紫外線硬化型多官能アクリル系コート剤を適用してハードコート層を形成すると、このハードコート層と成形品表面との密着性が不十分であり、硬化後のハードコート層が成形品から容易に剥がれてしまうという問題があった。ハードコート層との密着性を改善するために、成形品の表面処理を行う方法があるが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐薬品性に優れているため作業性のよい表面処理を行うことが困難であった。

【0005】最近、単官能アクリレートモノマー、2 または 3 官能アクリレートモノマー、4 官能以上のアクリレートモノマー、及び光重合開始剤からなる紫外線硬化型ハードコート剤を熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品表面上に、塗装硬化することにより、硬度と密着性に優れたハードコート層を形成する方法が提案されている

(特開平 5-306378 号公報)。しかし、この方法により形成したハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品は、用途によっては耐摩耗性及び密着性が不足する場合があります、より耐摩耗性と密着性に優れたハードコート層を備えた熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の開発が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる成形品の表面に、密着性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、外観等に優れたハードコート層を設けた成形品、及びその製造方法を提供することにある。本発明者らは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に対するハードコート層の強固な接着性と表面硬度の問題を鋭意研究の結果、特定組成の紫外線硬化性組成物を用いることにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品とハードコート層とが強固に密着し、表面硬度、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れた樹脂成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(A) 1 分子中に 3 個以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体 (a-1) 20~100 重量%と、1 分子中に 1~2 個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する 1~2 官能性単量体 (a-2) 80~0 重量%とからなる単量体混合物 10~90 重量部、(B) (メタ) アクリル酸エステル類より選ばれた少な

くとも 1 種の単量体を 10 重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂 5~80 重量部、及び (C) 光重合開始剤 0.1~15 重量部からなる紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品が提供される。また、本発明によれば、少なくともノルボルネン系樹脂で形成された成形品の表面に、前記の紫外線硬化性組成物を塗布し、紫外線照射して硬化させハードコート層を形成することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の製造方法が提供される。

【0008】本発明の好ましい実施態様として、以下の紫外線硬化性組成物を硬化してなるハードコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品、及び該成形品の製造方法が提供される。

(1) 前記 (A) 成分において、 $(a-1)/(a-2)$ が $30 \sim 100/70 \sim 0$ (重量%) である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(2) 前記 (A) 成分において、 $(a-1)/(a-2)$ が $50 \sim 100/50 \sim 0$ (重量%) である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(3) 前記 (A) 成分において、 $(a-1)/(a-2)$ が $30 \sim 75/70 \sim 25$ (重量%) である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(4) 前記 (B) 成分が、(メタ)アクリル酸エステル類を 20~100 重量%の割合で含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

【0009】(5) 前記 (B) 成分が、(メタ)アクリル酸エステル類 20~100 重量%とスチレン誘導体 0~80 重量%とを含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(6) 前記 (B) 成分が、(メタ)アクリル酸エステル類を 10 重量%以上含有するビニル系単量体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(7) 前記各成分の割合 (A)/(B)/(C) が、 $40 \sim 85/8 \sim 60/1 \sim 13$ (重量比) である前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(8) 前記 (A)、(B)、及び (C) 成分が、有機溶剤中に 20 重量%以上の濃度で均一に溶解されている前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

(9) ハロゲン化炭化水素重合体のプライマー層が設けられている前記の紫外線硬化性組成物を硬化させたハードコート層を有する成形品、及び該成形品の製造方法。

【0010】以下、本発明について詳述する。

熱可塑性ノルボルネン系樹脂

本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、例えば、特開平 1-168725 号公報、特開平 1-190726 号公報、特開平 3-14882 号公報、特開平 3-122137 号公報、特開平 4-63807 号公報などに開示されている公知の樹脂である。熱可塑性ノルボルネン系樹脂の代表的なものとしては、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、及びノルボルネン系単量体とオレフィンとの付加型共重合体などが挙げられる。ノルボルネン系単量体は、上記各公報や特開平 2-227424 号公報、特開平 2-276842 号公報などに開示されている公知の単量体である。

【0011】ノルボルネン系単量体としては、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体、及びこれら置換または非置換のノルボルネンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体などがある。これらの具体例としては、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

【0012】また、ノルボルネン系単量体としては、

(1) ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4:5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-2, 3-シクロペンタジエノオクタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン等、(2) シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等、(3) シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフ

ルオレン、5, 8-メタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン等、などが挙げられる。

【0013】本発明で使用する熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒を用いたGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）法により測定したポリスチレン換算値で、通常、10,000～200,000、好ましくは15,000～100,000、より好ましくは20,000～50,000である。熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系単量体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有する場合は、水素添加することにより、飽和型の熱可塑性ノルボルネン系樹脂とすることができる。この場合、水素添加率は、通常、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上にする。水素添加率が低く、主鎖構造中の不飽和結合の割合が大きいと、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐光劣化性等に劣り、特に、直接風雨にさらされる用途に用いた場合に、透明性や強度が失われるなどの問題を生じ易い。

【0014】熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは110℃以上、より好ましくは120℃以上、特に好ましくは130℃以上である。該樹脂のT_gが低すぎると、成形品の耐熱性が低下する。熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、フェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系等の紫外線安定剤；アミン系等の帯電防止剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル等の滑剤；等を挙げることができる。

【0015】熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法は、特に限定されず、一般の熱可塑性樹脂の成形方法を採用することができる。例えば、射出、熔融押出、熱プレス、溶剤キャスト、延伸などの各種成形法を利用することができる。

【0016】紫外線硬化性組成物

本発明で用いる紫外線硬化性組成物は、(A) 1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1) 20～100重量%と、1分子中に1～2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1～2官能性単量体(a-2) 80～0重量%とからなる単量体混合物10～90重量部、(B) (メタ)アクリル酸エステル類より選ばれた単量体を10重量%以上含有するビニル系単量体単体の単独重合体または共重合体からなる塗料用樹脂5～80重量部、及び(C) 光重合開始剤0.1～1.5重量部を含有するものである。

【0017】(A)成分

本発明で用いる紫外線硬化性組成物の(A)成分の1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有す

る多官能性単量体(a-1)と、1分子中に1～2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1～2官能性単量体(a-2)とからなる単量体混合物は、活性エネルギー線の照射により高い重合活性を示し、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、表面外観に優れたハードコート層を形成させる成分である。

【0018】(A)成分のうち、1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体(a-1)の例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性の点で、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが特に好ましい。これらの多官能性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0019】(A)成分のうち、1分子中に1～2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する1～2官能性単量体(a-1)の例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミルアクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、その水素添加物、イソボニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロ

ビル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリロイルモルホリン等の1官能性 (メタ) アクリレートモノマー；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ヘプタジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2-ブチン-1, 4-ジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジ (メタ) アクリレート、水素化ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、1, 5-ペンタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジ (メタ) アクリレート、その水素添加物、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス- (4- (メタ) アクリロキシプロポキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4- (メタ) アクリロキシ (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル) プロパン、ビス- (2-メタアクリロイルオキシエチル) フタレート等の2官能性 (メタ) アクリレートモノマーが挙げられる。

【0020】上記した中でも、長鎖脂肪族官能モノマー、脂環式1~2官能モノマーが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂との密着性の点で好ましい。具体的には、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、その水素添加物、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、トリシクロデカニルジアクリレート、その水素添加物、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチルアクリレート、イソボルニルジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジアクリレートが (A) 成分として特に好ましい。これらの1~2官能性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】(A) 成分のうち、1分子中に3個以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能性単量体 (a-1) と1分子中に1~2個の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する1~2官能性単量体 (a-2) との使用割合は、(A) 成分である単量体混合物100重量%中、多官能性単量体 (a-1) / 1~2官能性単量体

(a-2) = 20~100 / 0~80 (重量%) の範囲であり、好ましくは30~100 / 70~0 (重量%)、より好ましくは50~100 / 50~0 (重量%) である。特に、ハードコート層の耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、密着性、表面外観のバランスの点からは、 $(a-1) / (a-2) = 30 \sim 75 / 70 \sim 25$ (重量%) の範囲が好ましい。(A) 成分の使用割合は、

(A) ~ (C) 成分の合計量100重量部中、10~90重量部、好ましくは40~85重量部である。この割合が少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層に十分な耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性が得られず、多い量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の成形品表面との密着性が低下する。

【0022】(B) 成分

本発明において使用される (B) 成分の塗料用樹脂は、

(A) 成分との相溶性が良好であり、かつ紫外線硬化性組成物の硬化収縮を低減させることにより、ハードコート層と成形品表面との密着性を向上させる成分である。

(B) 成分は、ビニル系単量体の単独重合体または共重合体であって、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等により得ることができる。(B) 成分は、(A) 成分との相溶性の点で (メタ) アクリル酸エステル類より選ばれた少なくとも一種の単量体を10重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上の割合で含有することが好ましい。(B) 成分の分子量は、通常、5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは20,000~100,000である。

【0023】本発明に使用される (B) 成分を得るのに用いられる (メタ) アクリル酸エステル類の例としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n-ノニル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ペンジル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、その水素添加物、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレ

ート等のアクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとエチレンオキシドの付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとプロピレンオキシドの付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとε-カプロラク톤の付加物などの2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと有機ラクトン類の付加物等の水酸基含有ビニルモノマー；等が挙げられる。

【0024】上記した中でも（A）成分との相溶性の点で、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレートが好ましく、熱可塑性ノルボルネン系樹脂との密着性の点で、長鎖脂肪族（メタ）アクリル酸エステル類、脂環式（メタ）アクリル酸エステル類が好ましい。具体的には、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、その水素添加物、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル（メタ）アクリレート等が特に好ましい。これら単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】必要に応じて（メタ）アクリル酸エステル類との共重合に使用される他のビニル単量体の例としては、スチレン、α-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリロニトリルのような重合性不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、プトキシ（メタ）アクリルアミド等重合性アミド類；マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等不飽和カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；が挙げられる。

【0026】これら単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。上記した中でも、スチレン、α-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体が熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品との密着性の点で好ましい。塗料用樹脂（B）成分の使用割合（固

形分）は、（A）～（C）成分の合計量100重量部中、5～80重量部、好ましくは8～60重量部である。（B）成分をこの使用範囲より少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層と成形品表面との間に十分な密着性が得られず、多い量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の耐摩耗性、耐熱性、表面外観が低下する。

【0027】（C）成分

本発明において使用される（C）成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-エチルアントラキノン等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。

【0028】これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。これら（C）成分の中でも、ベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシレートがより好ましい。（C）成分の使用割合は、（A）～（C）成分の合計量100重量部中、0.1～15重量部、好ましくは1～13重量部、より好ましくは2～10重量部である。（C）成分をこの使用範囲より少ない量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層の硬化が不十分となり、多い量含む紫外線硬化性組成物では、ハードコート層と成形品表面との間の密着性が低下する。

【0029】任意成分

ハードコート層の接着性、硬度、耐摩耗性を実質的に低下させない限りにおいて、紫外線硬化性組成物に適当な添加物を加えてもよい。例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤を添加することにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品との濡れや硬化後の表面平滑性が改良される。帯電防止剤を添加すると、ホコリの吸収を抑制できる。その他、適当な熱可塑性樹脂を添加することにより、粘度を調整したり、密着性を向上させることができる。密着性を向上させる熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂またはそれと構造が類似の樹脂、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体や、ジシクロペンタジエン系、ジエン系、脂肪族系、ウォータールホワイト系などの石油樹脂またはその水素添加物などが挙げられる。

【0030】本発明で用いる紫外線硬化性組成物は、そ

のままで用いることもできるが、塗布作業における操作性の必要等に応じて、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤；イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；あるいは、エステル系溶剤、セロソルブ系溶剤、クロル系溶剤などの有機溶剤に、通常、20重量%以上、好ましくは30重量%以上の濃度に均一に溶解して用いてもよい。

【0031】ハードコート層の形成

本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に、必要によりプライマー層を形成し、その上に前記紫外線硬化性組成物を塗布し、紫外線を照射して硬化させて、ハードコート層を形成する。熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品は、該樹脂単体の成形品であってもよく、あるいは、他の材料や成型品との複合体であってもよい。ハードコート層を形成するのは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂で形成された表面であり、該表面全体あるいは特に耐摩耗性が要求される表面部分である。

【0032】プライマー及びプライマー層の形成

本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に特定の紫外線硬化性組成物を塗布し、該紫外線硬化性組成物に紫外線を照射して硬化させ、ハードコート層を形成するが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂とハードコート層の密着性をより強固なものとするために、紫外線硬化性組成物の塗布に先立ち、プライマーを塗布してもよい。本発明で用いるプライマーとしては、ハロゲン化炭化水素重合体が好ましい。このようなハロゲン化炭化水素重合体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレンなどの炭化水素系モノマーを重合または共重合して得られた炭化水素系ポリマーをハロゲン化したもの、あるいは、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、クロロブレンなどのハロゲン含有モノマーを重合または共重合したものなどである。なかでも、炭化水素系ポリマーを塩素化したものが好ましく、特に塩素化ポリプロピレンが好ましい。

【0033】ハロゲン化炭化水素重合体の分子量は、通常、5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000、より好ましくは20,000~100,000である。分子量が小さすぎるとプライマー層の強度が低くなり、大きすぎると粘度が高くなりすぎて塗布の作業性が悪い。ハロゲン化炭化水素重合体のハロゲン含有量は、通常、15~55重量%、好ましくは20~45重量%、より好ましくは25~35重量%である。ハロゲンの含有量が少なすぎても多すぎても、ハードコート層と成形品表面の密着性が悪くなる。

【0034】プライマーには、後述の光重合性モノマー、光重合性オリゴマーなどを反応性希釈剤として添加

してもよく、特に単官能アクリレートモノマーを2~20重量%の割合で添加すると、ハードコート層とプライマー層との間、及びプライマー層と樹脂成形品表面との間の密着性が向上し、成形品からハードコート層が剥離しにくくなるので好ましい。プライマーは、溶剤に溶解してプライマー溶液として用いるのが好ましい。溶剤は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に対する実質的な貧溶媒であれば、特に限定されない。例えば、トルエンは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の良溶媒であるが、メチルイソブチルケトンで70重量%以下に希釈すれば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品に塗布しても浸食が小さくなるので、本発明で用いるプライマーの溶剤として用いることができる。

【0035】*n*-ブチルメタクリレートやイソアミルメタクリレートなどの単官能アクリレートも、熱可塑性ノルボルネン系樹脂に対する貧溶媒であり、かつ、前述のようにプライマーに添加する光重合性モノマーとしての効果を有する反応性希釈剤であるため、好ましいものである。プライマー溶液の固形分濃度は、通常、1~30重量%、好ましくは1.5~20重量%、より好ましくは2~10重量%である。プライマー層は、プライマー溶液を熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の表面に塗布し、プライマー溶液中の揮発性成分を十分に除去することにより形成される。ただし、プライマーの溶剤として、前述のような反応性希釈剤のみを使用する場合には、揮発性成分の除去操作は不要である。

【0036】プライマー溶液のコート面への塗布方法は、特に限定されず、例えば、スプレー、浸漬、スピンドコート、ロールコーター等が採用できる。プライマー溶液中の揮発性成分の除去方法も、特に限定されない。プライマー溶液の溶剤を実質的に除去するのに必要な揮発温度と時間は、使用する溶剤の種類、プライマー溶液の塗布量、塗布面の成形品の形状によっても異なるが、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の熱変形が起こらないように、約100℃以下で、かつ、十分に除去できるように条件を決定すればよい。具体的には、60~100℃で、3~60分間程度放置しておくのが適当である。高温で揮発性成分を除去した後は、室温で10秒~10分間程度の冷却を行い、ほぼ室温近くまで冷却することが好ましい。

【0037】プライマー溶液の塗布量は、特に限定されないが、厚さ1~10μm程度、特に2~5μm程度になるようにすることが好ましい。プライマー溶液の塗布後、揮発性成分の除去が必要な場合は、十分に揮発性成分を除去した後に上記の厚さになるように調整することが好ましい。プライマー溶液の塗布量が少ないと、プライマー溶液の効果が小さく、多すぎると揮発性成分の除去が困難であったり、ハードコート層が成形品から剥離しやすくなったりする。

【0038】ハードコート層の形成方法

熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品表面に、必要に応じてプライマー層を形成した後、本発明で用いる紫外線硬化性組成物を塗布する。この塗布方法は、特に限定されず、例えば、スプレー、浸漬、スピンコート、ロールコーター等の塗布法が採用できる。該紫外線硬化性組成物を溶剤に溶解して用いた場合には、塗布後、実質的に溶剤が含まれなくなるように、十分に乾燥する。溶剤除去のための乾燥方法は、特に限定されない。

【0039】塗布後の紫外線硬化性組成物からなるハードコート層の厚さは、 $2\sim300\mu\text{m}$ であることが好ましい。溶剤を用いた場合は、乾燥後にこの厚さになるようにする。ハードコート層の厚さが薄い場合には、強度が不十分であり、十分な表面硬度や密着性が得られない。ハードコート層の厚さが厚い場合には、該組成物の硬化反応や乾燥に時間がかかり、本発明の成形品の生産性が悪くなり、しかも該組成物の硬化が不十分でハードコート層の硬度が低くなったり、ハードコート層が柔軟性に欠け、割れることがある。

【0040】塗装後の紫外線硬化性組成物の塗膜は、必要に応じて、硬化させる前に十分に乾燥させる必要がある。溶剤を多量に含んだまま硬化させると、ハードコート層にクラックが発生し易く、また、高硬度のハードコート層が得られない原因にもなる。本発明の紫外線硬化性組成物を硬化させる前に溶剤を実質的に除去するのに必要な乾燥温度と時間は、使用する溶剤の種類、該組成物の塗布量、コート面の形状によっても異なるが、成形品の熱変形が起らないように、約 100°C 以下で、かつ、十分に乾燥できるように条件を決定すればよい。具体的には $60\sim80^{\circ}\text{C}$ で、 $3\sim5$ 分間程度の乾燥が適当である。高温で乾燥した後は、室温で 30 秒 ~3 分間程度の冷却を行い、室温近くまで冷却することが好ましい。溶剤を用いない場合には、乾燥は不要である。

【0041】その後、高圧水銀灯などの紫外線を効率的に発生する光源から紫外線を照射することにより、該組成物層の硬化が短時間で起こり、硬度の高いハードコート層が形成される。紫外線の照射量は、光重合性モノマーや光重合開始剤の反応性によっても異なるが、通常、 $80\text{W}/\text{cm}$ の高圧水銀灯の場合、 $5\sim15$ 秒間程度の短時間の照射時間で硬化させることができる。この場合の波長 $340\text{nm}\sim380\text{nm}$ の積算光量は、 $750\sim1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ に相当する。

【0042】本発明の紫外線硬化性組成物により形成されたハードコート層は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品との密着性に優れ、外観が良好で、表面硬度も高い。熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品の鉛筆硬度は、通常、 1H 程度であるが、本発明のハードコート層を有する成形品の場合には、 $2\sim3\text{H}$ 程度に向上する。本発明のハードコート層を有する成形品は、後記の基盤目試験による剥離試験では、剥離が認められず、高温高湿条件下での耐久試験後の基盤目試験による剥離試験でも 9

$5\sim100\%$ が残存するという高い密着性を示す。さらに、本発明のハードコート層を有する成形品は、後記する耐摩耗性試験後の増加ヘイズ値は、 $0\sim0.5$ の範囲であり、ほとんど傷がつくことがない。

【0043】

【実施例】以下に、参考例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0044】＜物性の測定法＞各種物性の測定法は、以下のとおりである。

（１）ハードコート層表面の外観評価法

紫外線硬化性組成物を塗布し、硬化した後のハードコート層表面の外観を目視で観察し、次の基準で評価した。

良 好：平滑で、透明である。

不十分：凸凹があり、平滑でない。

不 良：平滑ではなく、白化やクモリが観察される。

（２）鉛筆硬度の測定法

JIS K-5400に従って、 1kg 荷重で測定した。

（３）耐摩耗性の測定法

#000のスチールウールを直径 25mm の円筒先端に装着し、水平に置かれたハードコート面に接触させ、 1kg の荷重で 50 回往復摩耗した後、拡散透過率（ヘイズ値）を測定し、次の基準で耐摩耗性の判定を行った。増加ヘイズ値 $=0\sim0.5$ 未満：ほとんど傷はついていない。

増加ヘイズ値 $=0.5\sim3.0$ 未満：少し傷がつく。

増加ヘイズ値 $=3.0$ 以上：ひどく傷がつく。

（４）基盤目剥離試験

成型品表面に形成されたコート層の上から、カッターにより 1mm 間隔でタテ、ヨコ各 11 本の切れ目を入れて、 1mm 四方の基盤目を 100 個作り、その上にセロハン粘着テープ（積水化学社製）を貼り、該粘着テープを 90° 方向に剥す。試験結果は、 100 個の基盤目中の剥離しないで残存した目の数を％で表して示す。また、 80°C 、 $90\%\text{RH}$ （相対湿度）、 500 時間の高温高湿条件下での耐久試験後の基盤目剥離試験も行った。

【0045】〔参考例１〕熱可塑性ノルボルネン系樹脂

（日本ゼオン株式会社製、ゼオネックス 280 ；開環重合体の水素添加物、水素添加率 98% 以上）のペレットを、下記の条件で射出成形して、厚さ 3mm 、縦 $55\text{mm}\times$ 横 55mm の基板を作成した。この基板の鉛筆硬度を測定したところ、 H であった。

成形機：型締め圧 65 トン

樹脂温： 325°C

金型温度： 110°C （固定側）、 100°C （可動側）

【0046】〔実施例１〕

塗料用樹脂（ $\text{B}-1$ ）

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ

ロフラスコに、トルエン 50 部を仕込み、フラスコの内温を 80℃ に昇温した。次いで、メチルメタクリレート 50 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.8 部の混合溶液を 3 時間にわたって滴下した。1 時間後と 2 時間後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 部をそれぞれ添加し、さらに 4 時間攪拌して冷却し、加熱残分 50% の塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂 (B-1) を構成する (メタ) アクリル酸エステル類の割合は、100% である。

【0047】紫外線硬化性組成物 (1)

このようにして得た塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液 20 部 (固形分 10 部) に、n-ブチルアクリレート 8 部、イソアミルアクリレート 22 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 25 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 30 部、ベンゾフェノン 5 部、トルエン 100 部、イソブチルアルコール 100 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (1) 溶液を調製した。

【0048】この紫外線硬化性組成物 (1) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B) : (C) = 85 : 10 : 5 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 65 : 35 (重量比) である。この紫外線硬化性組成物 (1) 溶液を、参考例 1 で作成した基板にスプレー塗布し、60℃ で 5 分間乾燥して、トルエンとイソブチルアルコールを除去した。乾燥後の紫外線硬化性組成物の膜厚は、10 μm であった。この基板に、80 mW の高圧水銀灯ランプによる紫外線照射 (基板表面上のピーク照射強度 : 150 mW/cm²、積算光量 1500 mJ/cm²、照射時間 10 秒間) を行い、紫外線硬化性組成物を硬化させ、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で 3H であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 0.3 で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100% であり、高温高湿耐久試験後でも 95% であった。

【0049】【実施例 2】

紫外線硬化性組成物 (2)

塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液 100 部 (固形分 50 部) に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 45 部、ベンゾフェノン 5 部、トルエン 75 部、イソブチルアルコール 75 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (2) 溶液を調製した。

【0050】この紫外線硬化性組成物 (2) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B) : (C) = 45 : 50 : 5 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 100 : 0 (重量比) である。この

紫外線硬化性組成物 (2) 溶液を用いて、実施例 1 と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で 3H であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 0.4 で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100% であり、高温高湿耐久試験後でも 98% であった。

【0051】【実施例 3】

塗料用樹脂 (B-2)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つロフラスコに、トルエン 50 部を仕込み、フラスコの内温を 80℃ に昇温した。次いで、メチルメタクリレート 15 部、スチレン 15 部、イソボルニルメタクリレート 20 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部の混合溶液を 3 時間にわたって滴下した。1 時間後と 2 時間後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 部をそれぞれ添加し、さらに 4 時間攪拌して冷却し、加熱残分 50% の塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂 (B-2) を構成する (メタ) アクリル酸エステル類の割合は、70% である。

【0052】紫外線硬化性組成物 (3)

このようにして得た塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液 20 部 (固形分 10 部) に、n-ブチルアクリレート 8 部、イソアミルアクリレート 22 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 25 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 30 部、ベンゾフェノン 5 部、トルエン 100 部、イソブチルアルコール 100 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (3) 溶液を調製した。

【0053】この紫外線硬化性組成物 (3) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B) : (C) = 85 : 10 : 5 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 65 : 35 (重量比) である。この紫外線硬化性組成物 (3) 溶液を用いて、実施例 1 と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で 3H であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 0.3 で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100% であり、高温高湿耐久試験後でも 98% であった。

【0054】【実施例 4】

紫外線硬化性組成物 (4)

塗料用樹脂 (B-2) トルエン溶液 100 部 (固形分 50 部) に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 45 部、ベンゾフェノン 5 部、トルエン 75 部、イソブチルアルコール 75 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化

性組成物(4)溶液を調製した。

【0055】この紫外線硬化性組成物(4)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=45:50:5(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(4)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0056】[実施例5]

紫外線硬化性組成物(5)

塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液100部(固形分50部)に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート48部、メチルフェニルグリオキシレート2部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(5)溶液を調製した。

【0057】この紫外線硬化性組成物(5)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=48:50:2(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=100:0(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(5)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0058】[実施例6]

紫外線硬化性組成物(6)

塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液48部(固形分24部)に、n-ブチルアクリレート3部、イソアミルアクリレート18部、ネオペンチルグリコールジアクリレート10部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート42部、メチルフェニルグリオキシレート3部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(6)溶液を調製した。

【0059】この紫外線硬化性組成物(6)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=73:24:3(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=58:42(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(6)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3H

であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0060】[実施例7]

紫外線硬化性組成物(7)

塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液70部(固形分35部)に、ラウリルアクリレート15部、トリシクロデカニルアクリレート水素添加物(日立化成製、FA-513A)10部、トリシクロデカニルジアクリレート水素添加物(共栄社油脂製、ライトアクリレートDCP-A)10部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート20部、ベンゾフェノン10部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(7)溶液を調製した。

【0061】この紫外線硬化性組成物(7)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=55:35:10(重量比)である。また、(A)成分中、(a-1):(a-2)=36:64(重量比)である。この紫外線硬化性組成物(7)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で2Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.4で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも100%であった。

【0062】[実施例8]

塗料用樹脂(B-3)

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに、トルエン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、メチルメタクリレート10部、スチレン40部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間攪拌して冷却し、加熱残分50%の塗料用樹脂(B-3)トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂(B-3)を構成する(メタ)アクリル酸エステル類の割合は、20%である。

【0063】紫外線硬化性組成物(8)

このようにして得た塗料用樹脂(B-3)トルエン溶液20部(固形分10部)に、n-ブチルアクリレート8部、イソアミルアクリレート22部、トリメチロールプロパントリアクリレート25部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート30部、ベンゾフェノン5部、トルエン100部、イソブチルアルコール100部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加し、紫外線硬化性組成物(8)溶液を調製し

た。

【0064】この紫外線硬化性組成物(8)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=85:10:5(重量比)である。また、(A)成分中、 $(a-1):(a-2)=65:35$ (重量比)である。この紫外線硬化性組成物(8)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0065】[実施例9]

プライマー

塩素化ポリプロピレン(ハードレンMJL-13、東洋化成製、分子量45,000、塩素含量27.3%)3部を、トルエン35部とメチルイソブチルケトン65部に溶解して、プライマー溶液とした。このプライマー溶液をスプレー塗装で、参考例1で作成した基板に塗布し、室温で1分間放置して乾燥した。乾燥後のプライマー層の厚さは2 μ mであった。

【0066】この基板に、実施例2と同じ紫外線硬化性組成物(2)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.3で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後においても100%であった。

【0067】[比較例1]

紫外線硬化性(9)

塗料用樹脂(B-1)トルエン溶液8部(固形分4部)に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート91部、ベンゾフェノン5部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(9)溶液を調製した。

【0068】この紫外線硬化性組成物(9)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=91:4:5(重量比)である。また、(A)成分中、 $(a-1):(a-2)=100:0$ (重量比)である。この紫外線硬化性組成物(9)溶液を用いる以外は、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、平滑ではなく、不十分なレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値0.1で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、30%であり、高温高湿耐久試験後では12%であった。

【0069】[比較例2]

紫外線硬化性組成物(10)

塗料用樹脂(B-1)トルエン溶液170部(固形分85部)に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10部、ベンゾフェノン5部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(10)溶液を調製した。

【0070】この紫外線硬化性組成物(10)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=10:85:5(重量比)である。また、(A)成分中、 $(a-1):(a-2)=100:0$ (重量比)である。この紫外線硬化性組成物(10)溶液を用いる以外は、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、平滑ではなく、不十分なレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度でHであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値5.8で、ひどく傷がつくレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも95%であった。

【0071】[比較例3]

紫外線硬化性組成物(11)

塗料用樹脂(B-2)トルエン溶液48部(固形分24部)に、n-ブチルアクリレート5部、イソアミルアクリレート34部、ネオペンチルグリコールジアクリレート23部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート11部、メチルフェニルグリオキシレート3部、トルエン75部、イソブチルアルコール75部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-171)を500ppmになるように添加して、紫外線硬化性組成物(11)溶液を調製した。

【0072】この紫外線硬化性組成物(11)溶液中の各成分の組成比は、(A):(B):(C)=73:24:3(重量比)である。また、(A)成分中、 $(a-1):(a-2)=15:85$ (重量比)である。この紫外線硬化性組成物(11)溶液を用いて、実施例1と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度でHであった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値3.4で、ひどく傷がつくレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100%であり、高温高湿耐久試験後でも98%であった。

【0073】[比較例4]

塗料用樹脂(B-4)

冷却器、温度計、滴下ロータ、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに、トルエン50部を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。次いで、スチレン50部、アゾビスイソブチロニトリル1部の混合溶液を3時間にわたって滴下した。1時間後と2時間後に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をそれぞれ添加し、さらに4時間攪拌して冷却し、加熱残分50%の塗料用樹脂(B-

4) トルエン溶液を得た。この塗料用樹脂 (B-4) を構成する (メタ) アクリル酸エステル類の割合は、0% である。

【0074】紫外線硬化性組成物 (12)

このようにして得た塗料用樹脂 (B-4) トルエン溶液 20 部 (固形分 10 部) に、n-ブチルアクリレート 8 部、イソアミルアクリレート 22 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 25 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 30 部、ベンゾフェノン 5 部、トルエン 100 部、イソブチルアルコール 100 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (12) 溶液を調製した。

【0075】この紫外線硬化性組成物 (11) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B-4) : (C) = 85 : 10 : 5 (重量比) である。ただし、(B-4) は、本発明の (B) 成分ではない。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 65 : 35 (重量比) である。この紫外線硬化性組成物 (12) 溶液を用いて、実施例 1 と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、白化が見られ、不良のレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で 3H であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 0.3 で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、100% であり、高温高湿耐久試験後でも 98% であった。

【0076】[比較例 5]

紫外線硬化性組成物 (13)

塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液 100 部 (固形分 50 部) に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 49.95 部、ベンゾフェノン 0.05 部、トルエン 75 部、イソブチルアルコール 75 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (13) 溶液を調製した。

【0077】この紫外線硬化性組成物 (13) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B) : (C) = 49.95 : 50 : 0.05 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 100 : 0 (重量比) である。この紫外線硬化性組成物 (13) 溶液を用いて、実施例 1 と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、未硬化部による白化が見られ、不良のレベルであった。その硬度は、鉛筆硬度で F であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 8.1 で、ひどく傷がつくレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、20% であり、高温高湿耐久試験後では 8% であった。

【0078】[比較例 6]

紫外線硬化性組成物 (14)

塗料用樹脂 (B-1) トルエン溶液 100 部 (固形分 50 部) に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 34 部、ベンゾフェノン 16 部、トルエン 75 部、イソブチルアルコール 75 部を混合して、フッ素系ノニオン界面活性剤 (住友スリーエム社製、フロラード FC-171) を 500 ppm になるように添加して、紫外線硬化性組成物 (14) 溶液を調製した。この紫外線硬化性組成物 (14) 溶液中の各成分の組成比は、(A) : (B) : (C) = 34 : 50 : 16 (重量比) である。また、(A) 成分中、(a-1) : (a-2) = 100 : 0 (重量比) である。

【0079】この紫外線硬化性組成物 (14) 溶液を用いて、実施例 1 と同様に、ハードコート層を形成した基板を得た。該基板表面の外観は、良好であり、その硬度は、鉛筆硬度で 3H であった。耐摩耗性試験の結果は、増加ヘイズ値 0.4 で、ほとんど傷つかないレベルであった。基盤目剥離試験の結果は、40% であり、高温高湿耐久試験後では 8% であった。上記各実施例及び比較例で作成した塗料用樹脂 (B-1) ~ (B-4) の組成及び加熱残分を表 1 に一括して示す。

【0080】

【表 1】

		塗料用樹脂			
		B-1	B-2	B-3	B-4
組成 (部)	メタアクリレート	100	15	10	—
	ステレン	—	15	40	100
	イソメタアクリレート	—	20	—	—
樹脂加熱残分 (%)		50	50	50	50
(メタ)アクリル酸エステル類 (%)		100	70	20	0

上記各実施例及び比較例における各成分の組成と使用割合、及び物性の測定結果を表 2 に一括して示す。なお、基盤目試験については、高温高湿耐久試験後の結果を示す。

【0081】

【表 2】

			実 施 例														比 較 例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9 ^(*)	1	2	3	4	5	6					
B	塗料用樹脂	種 類 固形分(部)	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-4	B-1	B-1			
			10	50	10	50	50	24	35	10	50	4	85	24	10	50	50	50				
a-1 (部)	トリメチルメチルシリレート	ジメチルメチルシリレート	25	-	25	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-			
			30	45	30	45	48	42	20	30	45	91	10	11	30	49.95	34					
a-2 (部)	ロ-メチルシリレート イソメチルシリレート ラウリルシリレート トリメチルメチルシリレート トリメチルメチルシリレート シロキサンメチルシリレート	α-メチルシリレート	8	-	8	-	-	3	-	8	-	-	-	5	8	-	-	-				
		イソメチルシリレート	22	-	22	-	-	18	-	22	-	-	-	34	22	-	-	-				
		ラウリルシリレート	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
		トリメチルメチルシリレート	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
		トリメチルメチルシリレート	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
		シロキサンメチルシリレート	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	23	-	-	-	-				
C (部)	ベンゾフェノン メチルメチルシリレート	5	5	6	5	-	-	-	10	5	5	5	5	-	5	0.05	16	-				
		-	-	-	-	2	3	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-					
溶剤 (部)	トルエン イソブチルアルコール	100	75	100	75	75	75	75	75	100	75	75	75	75	100	75	75	75				
		100	75	100	75	75	75	75	100	75	75	75	75	100	75	75	75					
ア-系系ニ対シ界面活性剤 (ppm)			500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500				
物 性	外観 鉛筆硬度 耐摩耗試験: 増加ヘイズ値 若盤目剥離試験: 耐久試験後 (%)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好	不良	不良	良好				
		3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	2H	3H	3H	3H	H	H	3H	F	3H					
		0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.1	5.8	3.4	0.3	8.1	0.4					
		95	98	98	98	98	98	98	100	98	100	12	95	98	98	8	8					

(*) 1) プライマー層あり。

【0082】

【発明の効果】本発明により、熱可塑性ノルボルネン系樹脂との密着性、硬化後の硬度、耐摩耗性に優れたハー

ドコート層を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品、及びその製造方法が提供される。本発明の成形品は、光学材料用途をはじめとする広範な分野で有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 2 B 1/10

G 0 3 C 1/76

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 柄沢 満喜男
愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 保坂 享
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 小西 裕一郎
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 小原 禎二
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内